

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-182892

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月7日

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

F I

C08L 23/02

C08L 23/02

C08K 5/54

C08K 5/54

C08L 23/26

C08L 23/26

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全12頁)

(21) 出願番号 特願平9-270398

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月16日

(31) 優先権主張番号 特願平8-311370

(32) 優先日 平8(1996)11月6日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

(72) 発明者 川角 昌弥

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 長谷川 直樹

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 高橋 祥泰

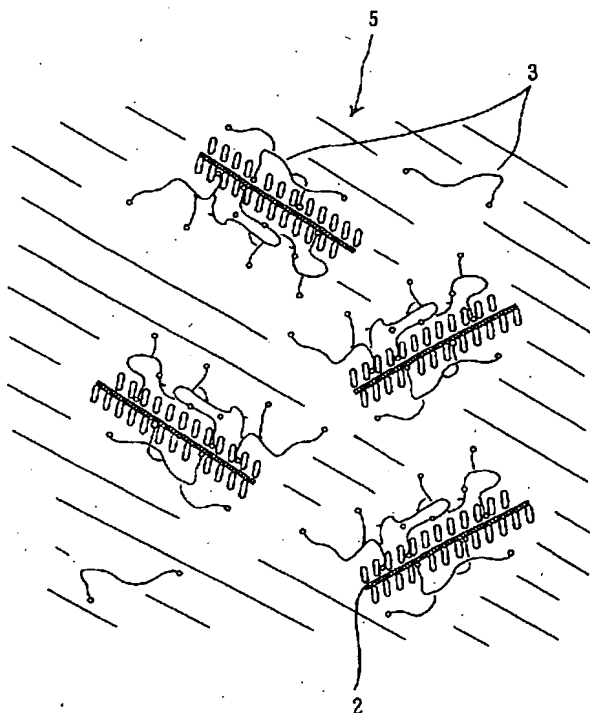
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粘土複合材料及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 オレフィン系樹脂に層状粘土鉱物を均一に良分散させた粘土複合材料及びその製造方法の提供。

【解決手段】 有機化した層状粘土鉱物を、官能基含有ポリオレフィン系オリゴマーによりインターカレートさせたもとで、ポリオレフィン樹脂のマトリクスに良分散させるに当たり、ポリオレフィン系オリゴマーの官能基含有量を、インターカレートが不十分とならない範囲で、かつ、ポリオレフィン系オリゴマーとポリオレフィン樹脂の相溶性が確保される所定の範囲に限定しておく。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 官能基を含有するポリオレフィン系オリゴマー（A成分）と、前記A成分の官能基に水素結合した有機化層状粘土鉱物（B成分）と、前記A成分及びB成分を分散させたポリオレフィン樹脂のマトリクス（C成分）よりなる粘土複合材料であって、前記官能基の含有量が前記A成分に対して0.001mmol/g以上で、かつ、0.45mmol/g以下であることを特徴とする粘土複合材料。

【請求項2】 前記A成分／前記B成分の比率が、重量比で0.6以上であることを特徴とする請求項1に記載の粘土複合材料。

【請求項3】 前記A成分がポリプロピレンオリゴマーであり、かつ、前記C成分がポリプロピレンであることを特徴とする請求項1に記載の粘土複合材料。

【請求項4】 前記A成分の官能基が無水マレイン酸基である請求項1に記載の粘土複合材料。

【請求項5】 請求項1に記載のB成分と、熱溶融状態である請求項1に記載のA成分と、熱溶融状態である請求項1に記載のC成分とを、同時に、あるいは任意の順序で経時的に、剪断力を伴う混合手段によって混合する粘土複合材料の製造方法であって、その際、官能基の含有量がA成分に対して0.001mmol/g以上で、かつ、0.45mmol/g以下である前記A成分を用いることを特徴とする粘土複合材料の製造方法。

【請求項6】 前記A成分／前記B成分の比率が、重量比で0.6以上であることを特徴とする請求項5に記載の粘土複合材料の製造方法。

【請求項7】 前記A成分がポリプロピレンオリゴマーであり、かつ、前記C成分がポリプロピレンであることを特徴とする請求項5に記載の粘土複合材料の製造方法。

【請求項8】 前記A成分の官能基が無水マレイン酸基である請求項5に記載の粘土複合材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、粘土複合材料と、その製造方法に関し、更に詳しくは、ポリオレフィン系の樹脂と層状粘土鉱物とのハイブリッドである粘土複合材料及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、例えばポリプロピレンの機械的性質を改善する目的で、フィラーとして、層状粘土鉱物をそのまま、あるいは機械的手段による粉粒化の処理のみを施して混入する技術がある（第1の従来技術）。

【0003】一方、本件出願人は特願平7-163016号の出願明細書において、層状粘土鉱物を有機オニウムイオンで有機化したもとの、極性基を有するオレフィン系樹脂のオリゴマー（ゲスト分子）で処理する技術を既に提示している（第2の従来技術）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし前記第1の従来技術の場合、層状粘土鉱物の粉や粒子自体が粘土鉱物の多層集合体のままであり、しかもポリプロピレンからなるマトリクスとのなじみが極めて悪いため、層状粘土鉱物の分散が全く不十分であり、目的を達することができなかった。

【0005】前記第2の従来技術の場合、層状粘土鉱物は有機オニウムイオンで予め有機化されて膨潤可能な状態とされ、次いでオリゴマーによって限定膨潤（層状粘土鉱物の単位層の層間が、オリゴマーのインターカレーションにより、ある程度まで拡張した状態を言う。本明細書において以下同じ。）させられているため、この複合材料をオレフィン系樹脂と混合したとき、層状粘土鉱物がオレフィン系樹脂のマトリクス中に良好に分散する条件を基本的に備えている。

【0006】しかし、その後の研究で、更に、次の①～③のようなことが判明した。

【0007】①オリゴマーのインターカレーションが、その官能基の層状粘土鉱物への水素結合を介して発現するので、オリゴマー中の官能基量が不足しないように注意した方が良い。

【0008】②反面、オリゴマーによってインターカレートされた層状粘土鉱物がオレフィン系樹脂のマトリクス中に良好に分散するためには、オリゴマーと樹脂マトリクスとの相溶性が問題であり、オリゴマー中の官能基量が過剰であると、この相溶性が低下する。

【0009】③更に、オリゴマーと樹脂マトリクスとの相溶性に関しては、層状粘土鉱物と、これにインターカレートしたオリゴマーとの重量比も影響する。

【0010】従って、本願発明の解決しようとする課題は、上記①～③の点で改善された粘土複合材料と、その製造方法とを提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】

（第1発明の構成）上記課題を解決するための本願第1発明（請求項1に記載の発明）の構成は、「官能基を含有するポリオレフィン系オリゴマー（A成分）と、前記A成分の官能基に水素結合した有機化層状粘土鉱物（B成分）と、前記A成分及びB成分を分散させたポリオレフィン樹脂のマトリクス（C成分）よりなる粘土複合材料であって、前記官能基の含有量が前記A成分に対して0.001mmol/g以上で、かつ、0.45mmol/g以下である粘土複合材料」である。

【0012】（第2発明の構成）上記課題を解決するための本願第2発明（請求項2に記載の発明）の構成は、「前記第1発明において、A成分／B成分の比率が、重量比で0.6以上である粘土複合材料」である。

【0013】（第3発明の構成）上記課題を解決するための本願第3発明（請求項3に記載の発明）の構成は、

「前記第1発明において、A成分がポリプロピレンオリゴマーであり、かつ、C成分がポリプロピレンである粘土複合材料」である。

【0014】（第4発明の構成）上記課題を解決するための本願第4発明（請求項4に記載の発明）の構成は、
「前記第1発明において、A成分の官能基が無水マレイン酸基である粘土複合材料」である。

【0015】（第5発明の構成）上記課題を解決するための本願第5発明（請求項5に記載の発明）の構成は、
「前記第1発明に記載のB成分と、熱熔融状態である前記第1発明に記載のA成分と、熱熔融状態である前記第1発明に記載のC成分とを、同時に、あるいは任意の順序で経時的に、剪断力を伴う混合手段によって混合する粘土複合材料の製造方法であって、その際、官能基の含有量がA成分に対して0.001mmol/g以上で、かつ、0.45mmol/g以下である前記A成分を用いる粘土複合材料の製造方法」である。

【0016】（第6発明の構成）上記課題を解決するための本願第6発明（請求項6に記載の発明）の構成は、
「前記第5発明において、A成分/B成分の比率が、重量比で0.6以上である粘土複合材料の製造方法」である。

【0017】（第7発明の構成）上記課題を解決するための本願第7発明（請求項7に記載の発明）の構成は、
「前記第5発明において、A成分がポリプロピレンオリゴマーであり、かつ、C成分がポリプロピレンである粘土複合材料の製造方法」である。

【0018】（第8発明の構成）上記課題を解決するための本願第8発明（請求項8に記載の発明）の構成は、
「前記第5発明において、A成分の官能基が無水マレイン酸基である粘土複合材料の製造方法」である。

【0019】

【作用】第5発明において、前記A成分～C成分の間で次の1）、2）の2点の作用が生起する。これを、図1、図2に基づいて説明する。

【0020】1）まず、図1の（a）に示すように、有機オニウムイオン1によって予め有機化されることにより膨潤可能な状態とされている層状粘土鉱物2に対し、図1の（b）に示すポリオレフィン系オリゴマー3が、その官能基4を層状粘土鉱物表面に水素結合させることを駆動力として、図1の（c）に示すように、ポリオレフィン系オリゴマー3が層状粘土鉱物2の層間にインターカレートし、層状粘土鉱物の層間をある程度押し広げる（限定膨潤）。これにより、層状粘土鉱物の層間の相互作用が弱められ、後の無限膨潤（マトリクス中で、層状粘土鉱物の単位層の層間が無制限に大きく拡張した状態。即ち、層状粘土鉱物の良好な分散状態。本明細書において以下同じ。）が容易になる。

【0021】なお、この際に、ポリオレフィン系オリゴマーにおける官能基の含有量が0.001mmol/g

未満であると、官能基量の不足から、上記のインターカレートが十分に起こらず、ひいては限定膨潤が不十分となり、後述の2）の作用を完遂できなくなる。

【0022】2）次に、このような図1の（c）に示す複合体がポリオレフィン樹脂と混合されると、ポリオレフィン系オリゴマーとポリオレフィン樹脂との相溶性が十分であるなら、両者が分子レベルで絡み合うように相溶するため、ポリオレフィン樹脂に加わる混合時の剪断力がこの複合体にも十分に伝達されることとなり、この結果、限定膨潤した層状粘土鉱物の層間は容易に剥離して、図2に示すように、層状粘土鉱物2がポリオレフィン樹脂のマトリクス5中で十分に無限膨潤（良分散）することができる。

【0023】但し、A成分における官能基の含有量が過剰である（0.45mmol/gを超える）場合には、前記1）の作用が十分すぎる程発現される代わりに、A成分とC成分との相溶性が不足するために、上記した層状粘土鉱物の層間の剥離が不十分となり、ひいては層状粘土鉱物の良分散が困難になる。

【0024】なお、A成分～C成分の混合の順序については、まずA成分とB成分とを混合した後にこれらの複合体にC成分を混合する場合はもちろん、まずA成分とC成分とを混合した後にB成分を混合する場合、まずB成分とC成分とを混合した後にA成分を混合する場合、さらにはA～C成分を同時に混合する場合のいずれにおいても上記1）、2）の作用は発現される。

【0025】第5発明によって製造される第1発明の複合材料は、ポリオレフィン樹脂のマトリクス中に層状粘土鉱物が良好に分散しているので、ポリオレフィン樹脂の機械的性質の改善が有効になされる。

【0026】

【発明の効果】本発明に係る複合材料の製造方法によれば、ポリオレフィン樹脂のマトリクス中に層状粘土鉱物が今までにない程に良好に分散した複合材料が得られる。

【0027】本発明に係る複合材料は、マトリクス中に良好に分散した層状粘土鉱物によって、マトリクスの機械的性質が顕著に改善される。

【0028】

【発明の実施形態】次に、本願発明（第1発明～第8発明）の実施の形態を説明する。

【0029】〔粘土複合材料の発明の実施の形態〕

【0030】（官能基）A成分に含有される官能基とは、ポリオレフィン系オリゴマーに共有結合した、比較的極性の高い化学構造を有する化学修飾基のことを言う。例えば、無水マレイン酸基、水酸基、カルボキシル基、アミド基、アミノ基、ウレタン基、エステル基、イミド基、マレイミド基、ハロゲン基、エーテル基、チオール基、エポキシ基等を例示できる。官能基がポリオレフィン系オリゴマーに共有結合している部位は、オリゴ

マー分子の末端でも良く、分子鎖の途中に側鎖として結合していても良い。

【0031】上記の各種の官能基のうち、ポリオレフィン系オリゴマーに高いインターカレーション能力を付与することができる無水マレイン酸基が特に好ましい。水素結合性や高い極性相互作用を有する官能基である水酸基、カルボキシル基、アミド基、ウレタン基、イミド基、マレイミド基、チオール基なども特に好ましい。

【0032】(ポリオレフィン系オリゴマー) ポリオレフィン系オリゴマーとは、ほとんど炭素及び水素のみの原子の組み合わせからなり、かつ芳香族系の化学基を含まない、鎖状(直鎖状あるいは分岐状)の重合体を言う。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン(以下、単に「PP」とも言う。)、エチレン-プロピレン共重合体、ポリブタジエン、ポリイソプレン、あるいは、ポリブタジエンやポリイソプレンの水添物や共重合体等を例示できる。

【0033】上記の各種のポリオレフィン系オリゴマーのうち、特に好ましいのは、C成分として使用予定のポリオレフィン樹脂と同一の繰り返し単位を有するポリオレフィン系オリゴマーである。このようなポリオレフィン系オリゴマーはポリオレフィン樹脂に対して最も高い相溶性を示すからである。例えば、C成分としてポリプロピレンを使用する場合には、ポリオレフィン系オリゴマーとしてポリプロピレンオリゴマーを用いることが望ましい。

【0034】ここでオリゴマーとは、分子量が500~1,000,000程度の重合体を言う。特に好ましい分子量は1,000~500,000程度である。上記の分子量の範囲を逸脱したオリゴマーは、低分子量側では粘土複合材料の物性を低下させたり、層状粘土鉱物の層間の膨潤が不十分となったりする恐れがあり、高分子量側ではオリゴマーの熔融粘度が高すぎるために層状粘土鉱物にインターカレートし難くなったりする恐れがある。

【0035】本発明のポリオレフィン系オリゴマーは前記の官能基を共有結合したものであるが、結合した官能基量は、前記の作用説明で述べた理由により、ポリオレフィン系オリゴマーに対して0.001mmol/g以上で、かつ、0.45mmol/g以下である。

【0036】(有機化層状粘土鉱物) 有機化層状粘土鉱物とは、有機オニウムイオンによって有機化された層状粘土鉱物を言う。ここで、有機オニウムイオンは、炭素数が6以上のアルキルオニウムイオンが代表的である。炭素数が6未満であると、有機オニウムイオンの親水性が高まるために、ポリオレフィン系オリゴマーやポリオレフィン樹脂に対する有機化層状粘土鉱物の相溶性が低下する恐れがある。

【0037】層状粘土鉱物とは、いわゆる層状フィロ珪酸塩を言う。例えば、モンモリロナイト、サポナイト、

ヘクトライト、バイデライト、ステブンスサイト、ノントロナイト等のスメクタイト系の層状粘土鉱物や、バーミキュライト、ハロイサイト、膨潤性マイカ等を例示できる。これらは、天然のものでも、合成されたものでも使用することができる。これらは、以下の好ましい特性を備えている。

【0038】層状粘土鉱物の種類の選択に当たり、ポリオレフィン系オリゴマーとの接触面積が大きいものを用いると、層状粘土鉱物の層間を大きく膨潤させ易いので、好ましい。

【0039】層状粘土鉱物の陽イオン交換容量は、50~200ミリ当量/100gであることが望ましい。陽イオン交換容量が50ミリ当量/100g未満の場合には、有機オニウムイオンのイオン交換による有機化が不十分となり易いために、結果的に層状粘土鉱物の膨潤が困難になる場合がある。陽イオン交換容量が200ミリ当量/100gを超える場合には、層状粘土鉱物の層間結合力が強固であるために有機オニウムイオンのイオン交換による層間への介入が困難になり、結果的に層状粘土鉱物の膨潤が不十分になる場合がある。

【0040】有機オニウムイオンの例示として、ヘキシルアンモニウムイオン、オクチルアンモニウムイオン、2-エチルヘキシルアンモニウムイオン、ドデシルアンモニウムイオン、オクタデシルアンモニウムイオン、ジオクチルジメチルアンモニウムイオン、トリオクチルアンモニウムイオン、ジステアリルアンモニウムイオン等を挙げることができる。

【0041】(分散) C成分中にA成分及びB成分を「分散させた」とは、均一にかつ微細に分散していることを言う。特に、B成分である有機化層状粘土鉱物については、それがA成分であるポリオレフィン系オリゴマーと水素結合した状態で、マトリクスであるC成分(ポリオレフィン樹脂)中に、その単位層の一枚一枚が、あるいは材料の物性低下を来さない範囲において数層以下の積層状態のものが、互いに十分な層間距離をもって(例えば平均的に30Å以上の層間距離を伴った、いわゆる無限膨潤状態で)、分散していることを言う。

【0042】(ポリオレフィン樹脂) ポリオレフィン樹脂とは、ほとんど炭素及び水素のみの原子の組み合わせからなり、かつ芳香族系の化学基を含まない、鎖状(直鎖状あるいは分岐状)の高分子の重合体を言う。従って、前記したポリオレフィン系オリゴマーとは、一般的に分子量の相対的な大小の差があるだけである。ポリオレフィン樹脂として、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリブタジエン、ポリイソプレン、あるいは、ポリブタジエンやポリイソプレンの水添物や共重合体等を例示できる。

【0043】ポリオレフィン系オリゴマーの説明において前記した如く、同一の繰り返し単位を有するポリオレフィン樹脂とポリオレフィン系オリゴマーとを組み合わせ

10

20

30

40

50

せて用いることが好ましい。

【0044】ここでポリオレフィン樹脂の分子量は、その用途によっても、あるいはポリオレフィン系オリゴマーとの関係によっても大きく異なるが、一般的に言って10,000～10,000,000程度のものを用いる。

【0045】〔粘土複合材料の製造方法の発明の実施の形態〕

【0046】（熱熔融状態）A成分、C成分について、「熱熔融状態」とは、A成分あるいはC成分が、その融点以上に加熱されて熔融し、流動体となっている状態を言う。実際に加熱する温度域は、融点より1°Cないし100°C程度高い温度域が好ましいが、A成分とC成分との組み合わせ等を勘案して上記の温度域内で加熱温度を決定することができる。

【0047】「融点より1°Cないし100°C程度高い温度域」を低温側に外れると、A成分あるいはC成分が完全には熔融しないために両者の混合不十分等の不具合を生じる恐れがある。また、この温度域を高温側に外れると、熔融物の粘度が低下し過ぎて、両者を混合する際の剪断力が不足し、層状粘土鉱物の良分散に失敗する恐れがある。また、加熱温度を高くし過ぎると、A成分あるいはC成分が熱分解を起こす恐れがある。

【0048】（A成分とB成分の混合比）A成分とB成分とは、重量比で、A成分/B成分が0.6以上であることが好ましい。これが0.6未満であると、層状粘土鉱物の層間にインターカレートすべきポリオレフィン系オリゴマーの不足から、層状粘土鉱物の限定膨潤が不足し、ひいてはポリオレフィン樹脂のマトリクス中に良好に分散しなくなる恐れがある。

【0049】（混合）A成分～C成分について、「混合」とは、少なくとも各成分を均一に混ぜることができ、しかもその際に、混合される対象物にある程度以上の剪断力を作用させることができる操作を言う。その代表的なものは、いわゆる混練機（特に、熔融混練機）を用いた混練操作であるが、このような手段に限定されるものではない。

（表1）

オリゴマー			官能基 含有量 (mmol/g)	(Mw) GPC	インターカレーション性		相 溶 性
商品名	主鎖	官能基			層間距離 (Å)	評価	
ユーメックス 1001	PP	無水マレイン酸	0.23	40,000	>30 (>10)	○	○
ユーメックス 1010	↑	↑	0.46	30,000	34 (14)	○	×
ユーメックス 1210	↑	水酸基	0.93	20,000	42 (22)	○	×

【0055】表1中、「(M_w)_{GPC}」はゲルパーミエーションクロマトグラフ法により求めたオリゴマーの重

【0050】（混合の順序）A成分～C成分の混合の順序については、前記したように、3成分を同時に混合（熔融混練機等に投入）しても良く、任意の順序で経時的に混合しても良い。いずれの場合でも、本発明の主要な作用である、前記した層状粘土鉱物の限定膨潤と無限膨潤とが起こり、所期の粘土複合材料が得られる。

【0051】

【実施例】

【予備試験】

（インターカレーション性の評価）まず、クニミネ製のナトリウムモンモリロナイト（クニピアF）を、80°Cの水5,000mlに分散させた。次に、オクタデシルアミン31.1g、塩酸11.5mlを80°Cの水2,000mlに溶解し、この溶液を前記分散液中に激しく攪拌しながら一気に加えた。そして生じた沈殿物を80°Cの水で3回洗浄して凍結乾燥することにより、オクタデシルアンモニウムで有機化したモンモリロナイト（以下、C18-Montと略称する。）を得た。

【0052】灼残法によって求めたC18-Mont中の無機分の量はおよそ68.4重量%であった。X線回折法によって求めたC18-Montにおける層状粘土鉱物の層間距離は20Åであった。

【0053】C18-Montと、表1に商品名によって示した各種の官能基含有ポリオレフィン系オリゴマーとを、ラボプラストミル（東洋精機製）にフィードして熔融混練（温度200度C、回転数50rpm.、10分間）し、得られたサンプルのC18-Montにおける層状粘土鉱物の層間距離を理学電気（株）製のRAD-Bを用いたX線回折測定により求めた。そして、層状粘土鉱物の本来の層間距離と比較して層間が10Å以上拡大場合を「インターカレーション性あり」として表1に○で表示し、層間の拡大がなかったり、あっても10Åに満たない場合には「インターカレーション性なし」として表1に×で表示した。

【0054】

【表1】

量平均分子量を示し、「層間距離」の項目は、括弧で括らない数値が実測値、括弧で括った数値が層間距離の拡大を示す。表1から明らかなように、インターカレーション性はポリオレフィン系オリゴマー中の官能基含有量によって決まり、官能基含有量が0.062mmol/g以下になると、インターカレーション性がほとんど無くなった。

【0056】(樹脂とオリゴマーの相溶性の評価)表1に商品名によって示した各種の官能基含有ポリオレフィン系オリゴマーと、ポリプロピレン(以下、PPとも表記する。)とを、(株)栗本鉄工所製の小型二軸混練押出機SIKRCニードにフィードして、温度210°Cで熔融混練し、得られた混合物を200°Cでの熔融状態にて光学顕微鏡で組織の不均一性、更には相分離を観察することにより相溶性を評価した。相分離が見られないものは「相溶性が高い」として表1に○で表示し、相分離が見られたものは「相溶性が低い」として表1に×で表示した。

【0057】表1から明らかなように、官能基含有量が0.46mmol/g程度に達すると、相溶性が低くなった。即ち、後述のように、実施例1～4および比較例3、4、6、用いた無水マレイン酸変性オリゴマー(三洋化成製のユーメックス1001)では光学レベルの不

(表2)

	組成(重量部)			オリゴマー/有機化粘土	分散性	
	PP	オリゴマー	有機化粘土		層間距離(A)	評価
実施例1	71.1	21.6	C18-Mica 7.3	2.97	114 (92)	○
実施例2	78.1	14.6	C18-Mica 7.3	2.00	80 (58)	○
実施例3	86.1	7.4	C18-Mica 6.5	1.10	>32 (一部26) (>10)	○
比較例3	89.8	3.7	C18-Mica 6.5	0.57	22 (0)	△
比較例4	93.5	0	C18-Mica 6.5	0	22 (0)	×
実施例4	70.8	21.9	C18-Mont 7.3	3.00	>35 (>13)	○
比較例1	70.8	21.9	C18-Mont 7.3	3.00	63 (43)	△
比較例2	70.8	21.9	C18-Mont 7.3	3.00	77 (57)	△
比較例5	100	0	0	—	—	—
比較例6	77	23	0	—	—	—

【0061】なお、前記の官能基含有ポリオレフィン系オリゴマーはペレット状で市販されているので、有機化粘土鉱物の粉体と均一に混合できるように、ロータースピードミルで予め微粉碎しておいた。

【0062】層状粘土鉱物として、コープケミカル製の

均一性は観察されず相溶性が比較的高いが、比較例1に用いた無水マレイン酸変性オリゴマー(三洋化成製のユーメックス1010)では光学レベルの不均一性が観察され相溶性が低い。比較例2に用いた水酸基変性オリゴマー(三洋化成製のユーメックス1210)では相分離が見られた。

【0058】従って、表1に商品名によって示した各種の官能基含有ポリオレフィン系オリゴマー中、インターカレーション性、PPとの相溶性の両項目の評価を同時に満足させるものはユーメックス1001のみであった。

【0059】

【実験例1】

(用いた材料)以下の各実施例1～4、比較例1～6において、官能基含有ポリオレフィン系オリゴマーとしては、それぞれ前記表1に示した次の種類のものを、表2の「オリゴマー」の項に示す重量部だけ用いた。即ち、実施例1～4と比較例3、4および6はユーメックス1001、比較例1はユーメックス1010、比較例2はユーメックス1210である。比較例5はかかるオリゴマーを用いていない。

【0060】

【表2】

膨潤性フッ素四ケイ素マイカ(商品名:ME-110、理論イオン交換容量は110meq./100g)を用いた。

【0063】ポリオレフィン樹脂としては三菱化学製のホモポリプロピレン(以下、MA2と略称する。)を、

各実施例、比較例ごとに、それぞれ表2の重量部になるように用いた。これも、ペレットを微粉碎し、80°Cにて真空乾燥したものを用いた。メルトフローレートは16g/10min. (JIS K6758)である。

【0064】(粘土複合材料の製造)まず、膨潤性フッ素四ケイ素マイカを、80°Cの水5,000mlに分散させた。次に、オクタデシルアミン28.5g、塩酸11mlを80°Cの水2,000mlに溶解し、この溶液を上記分散液中に激しく攪拌しながら一気に加えた。そして生じた沈殿物を80°Cの水で3回洗浄して凍結乾燥することにより、オクタデシルアンモニウムで有機化したマイカ(以下、C18-Micaと略称する。)を得た。

【0065】灼残法によって求めたC18-Mica中の無機分の量はおよそ68.8重量%であった。X線回折法によって求めたC18-Micaにおける層状粘土鉱物の層間距離は22Åであった。

【0066】表2に示す実施例1~4、比較例1~6のそれぞれについて、表2に示す重量比で、PPとして前記MA2、オリゴマとして前記各種のもの、有機化粘土として表2に示す通りにC18-MicaあるいはC18-Montを、同時に熔融混合した。各実施例、比較例におけるオリゴマ重量/有機化粘土重量の比は、それぞれ表2に示す通りである。

【0067】各実施例、比較例において、上記PP、オリゴマ、有機化粘土の3成分を袋中で均一に混合し、小型二軸押出機にフィードして設定温度210°Cで熔融混練し、押し出されたストランドをペレタイザーにてペレット化した。得られた粘土複合材料は80°Cにて真空乾燥し、成形材料とした。

【0068】次に、日精樹脂工業製の射出成形機PS40E2ASEを用い、上記の各成形材料サンプルを図3(a)のような棒状の動的粘弾性測定用の試験片、及び図3(b)のようなダンベル状の成形収縮率測定用の試験片に成形した。ここで、成形条件としては、樹脂温度185°C、金型温度30°C、射出圧力35Kg/cm²とした。

【0069】(粘土複合材料の評価)まず、各実施例、比較例に係る試験片について、目視により層状粘土鉱物の粒塊の有無を調べた。次に、理学電気(株)製のRAD-Bを用いたX線回折測定により、試験片に含まれる層状粘土鉱物の層間距離を測定した。更に、透過型電子

顕微鏡(TEM)観察により複合体中での層状粘土鉱物の分散状態を調べたが、その際、観察試料には試験片からマイクロトームで切り出した薄片を四酸化ルテニウムで染色したものをを用い、装置は日本電子(株)のJeo1-2000EXを用い、観察時の加速電圧は200kVとした。

【0070】ここで、層状粘土鉱物の分散状態の判断基準として、上記した目視、X線回折による層間距離測定、透過型電子顕微鏡観察により、次の○、△、×の3段階にランク分けして評価した。

【0071】○:分散性良好(目視で層状粘土鉱物の粒塊が見られず、層状粘土鉱物の本来の層間距離に比較して10Å以上の層間距離の拡大が見られ、かつ、透過型電子顕微鏡観察において層状粘土鉱物の分散性が良好であった。)

【0072】△:分散性中位(目視で層状粘土鉱物の粒塊が見られず、層状粘土鉱物の本来の層間距離に比較して10Å以上の層間距離の拡大が見られるが、透過型電子顕微鏡観察において層状粘土鉱物の凝集が観察された。)

【0073】×:分散性悪い(目視で層状粘土鉱物の粒塊が見られる。あるいは、層状粘土鉱物の本来の層間距離に比較して10Å以上の層間距離の拡大が見られない。)

【0074】以上の評価結果を表2に示す。表2中、「層間距離」の項目は、括弧で括らない数値が実測値、括弧で括った数値が層間距離の拡大を示す。表2から明らかなように、本発明の実施例(実施例1~実施例4)はいずれも○であり、より詳しくは、透過型電子顕微鏡観察において、層状粘土鉱物が数層凝集している部分が僅かにあるものの、ほとんどは良好に1枚1枚が均一に分散していた。一方、比較例はいずれも、△か×であった。

【0075】次に、動的粘弾性測定には岩本製作所製の粘弾性スペクトロメータVES-Fを用いた。測定は伸長モードで行い、周波数は10Hzとした。またチャック間距離は30mm、測定時の昇温速度は2°C/min.とした。その結果を表3の「貯蔵弾性率」の項に示す。

【0076】

【表3】

13
(表 3)

	貯蔵弾性率 (GPa)		成形収縮率 (%)	
	20℃	80℃	X方向	Y方向
実施例 1	3.24	1.31	0.60	1.16
実施例 2	3.18	1.24	0.70	1.24
実施例 3	3.03	1.13	0.90	1.41
比較例 3	2.82	0.98	1.11	1.51
比較例 4	2.72	0.90	1.29	1.69
実施例 4	3.09	1.10	0.77	1.35
比較例 1	3.12	1.03	1.01	1.47
比較例 2	2.84	0.94	1.01	1.36
比較例 5	1.98	0.65	1.40	1.77
比較例 6	2.02	0.55	1.23	1.67

【0077】一方、表3の「成形収縮率」の項は、ダンベル状試験片における図3のX方向、Y方向についての測定結果であって、常温での成形キャピティ寸法をA、常温での試験片寸法をBとすると、成形収縮率Cは、次の(1)式で表現される。

$$C = (A - B) / A \quad \dots (1) \text{式}$$

【0078】表3より明らかなように、実施例の粘土複合材料の試験片は、比較例5のPP単体材料の試験片や、比較例6のPPとユーメックス1001のブレンド材料の試験片に比べ、20℃、80℃のいずれの温度においても、より高い貯蔵弾性率を示し高剛性であった。特に80℃においては比較例5の約2倍以上に達した。成形収縮率についても、実施例全般に、X方向、Y方向ともに比較例に比べて低く、薄肉成形品における面内成形寸法安定性に優れていた。これらの優れた特性が、層状粘土鉱物の良好な分散に起因していることは、比較例との対比より明らかである。

【0079】

【実験例2】以下の各実施例A～F及び比較例A～Fを製造し、これらの物性について測定した。

(実施例A) 実施例Aの粘土複合材料は、A成分としての変性PP-A(28.7重量部)と、B成分としてのC18-Mont(7.3重量部)と、C成分としてのMA2(64.9重量部)とよりなる。

【0080】変性PP-Aを製造するにあたっては、オリゴマーとしてホモPP(分子量100,000)を準備した。このホモPP(1000g)に無水マレイン酸(4g)、ジクミルパーオキサイド(0.2g)を予め混合し、このものを2軸押出機を用いて熔融混練し、ホモPPを変性させた。混練温度は200℃、軸回転数は

200rpmとした。KOHを用いた中和滴定により、オリゴマー中の無水マレイン酸量をもとめた。マレイン酸量は、0.01mmol/gであった。

【0081】(実施例B) 実施例Bの粘土複合材料は、マレイン酸量が0.001mmol/gである変性PP-Bを用いた。

【0082】変性PP-Bを製造するにあたっては、オリゴマーとしてホモPP(分子量100,000)を準備した。このホモPP(1000g)に無水マレイン酸(1g)、ジクミルパーオキサイド(0.15g)を予め混合し、このものを2軸押出機を用いて熔融混練し、ホモPPを変性させた。その他は実施例Aと同様である。

【0083】(実施例C) 実施例Cの粘土複合材料は、マレイン酸量が0.02mmol/gである無水マレイン酸変性PP(商品名PO1015、エクソン社)を用い、これに実施例Aと同様にB成分及びC成分を添加して、混練したものである。

【0084】(実施例D) 実施例Dの粘土複合材料は、A成分としてオリゴマーの分子量が500,000と長い変性PP-Dを用いている。即ち、変性PP-Dを製造するにあたっては、オリゴマーとしてホモPP(分子量500,000)を準備した。このホモPP(1000g)に無水マレイン酸(1g)、ジクミルパーオキサイド(0.2g)を予め混合し、このものを2軸押出機を用いて熔融混練し、ホモPPを変性させた。マレイン酸量は、0.001mmol/gであった。その他は実施例Aと同様である。

【0085】(実施例E) 実施例Eの粘土複合材料は、A成分としての、官能基量が0.04mmol/gの無

水マレイン酸変性エチレンプロピレンラバー（商品名タフマーMP0610、三井石油化学社製）（28.7重量部）と、B成分としてのC18-Mont（7.3重量部）と、C成分としての住友化学製V0131（商品名）（64.9重量部）とよりなる。

【0086】（実施例F）実施例Fの粘土複合材料は、A成分としての、官能基量が0.009mmol/gの無水マレイン酸変性エチレンプロピレンラバー（商品名VA1820、エクソン社製）（28.7重量部）と、B成分としてのC18-Mont（7.3重量部）と、C成分としての住友化学製V0131（商品名）（64.9重量部）とよりなる。

【0087】（比較例A）比較例Aの粘土複合材料は、実施例Aの変性PP-A（30重量部）と、MA2（70重量部）とよりなる。

【0088】（比較例B）比較例Bの粘土複合材料は、実施例Bの変性PP-B（30重量部）と、MA2（70重量部）とよりなる。

【0089】（比較例C）比較例Cの粘土複合材料は、実施例Cのエクソン社製PO1015（30重量部）と、MA2（70重量部）とよりなる。

【0090】（比較例D）比較例Dの粘土複合材料は、実施例Dの変性PP-D（30重量部）と、MA2（70重量部）とよりなる。

（表4）

	A成分			官能基含有量 (mmol/g)	(Mw) GPC	インターカレーション性		相溶性
	オリゴマー	主鎖	官能基			層間距離 (Å)	評価	
実施例A	変性PP-A	PP	無水マレイン酸	0.01	100,000	>30 (>10)	○	○
実施例B	変性PP-B	PP	無水マレイン酸	0.001	100,000	>30 (>10)	○	○
実施例C	PO1015	PP	無水マレイン酸	0.02	>100,000	>30 (>10)	○	○
実施例D	変性PP-D	PP	無水マレイン酸	0.001	>500,000	>30 (>10)	○	○
実施例E	MP0610	EPR	無水マレイン酸	0.04	400,000	>30 (>10)	○	○
実施例F	VA1820	EPR	無水マレイン酸	0.009	>200,000	>30 (>10)	○	○

【0096】

【表5】

【0091】（比較例E）比較例Eの粘土複合材料は、実施例Eの三井化学社製タフマーMP0610（30重量部）と、住友化学社製V0131（70重量部）とよりなる。

【0092】（比較例F）比較例Fの粘土複合材料は、実施例Fのエクソン社製VA1820（30重量部）と、住友化学社製V0131（70重量部）とよりなる。

【0093】次に、上記の実施例A～F及び比較例A～Fの物性について測定した。測定項目は、上述の予備実験及び実験例1と同様である。その結果を表4～表6に示した。

【0094】測定結果について考察する。表4より知られるように、粘土鉱物の層間への変性オリゴマーのインターカレート性は、実施例A～Fのいずれも優れていた。樹脂と変性オリゴマーとの相溶性はいずれも良好であった。表5より知られるように、実施例A～Fのいずれも粘土鉱物の分散性は良好であった。なお、比較例A～Fは、未測定である。表6より知られるように、貯蔵弾性率及び成形収縮率のいずれも、実施例A～Fが比較例A～Fに比べて良好であった。

【0095】

【表4】

17
(表 5)

	組成 (重量部)			A成分/ B成分	分散性	
	C成分	A成分	B成分		層間距離 (Å)	評価
実施例A	64.9	27.8	C18-Mont 7.3	3.8	>100 (>78)	○
実施例B	64.9	27.8	C18-Mont 7.3	3.8	>100 (>78)	○
実施例C	64.9	27.8	C18-Mont 7.3	3.8	>100 (>78)	○
実施例D	64.9	27.8	C18-Mont 7.3	3.8	>100 (>78)	○
実施例E	64.9	27.8	C18-Mont 7.3	3.8	>100 (>78)	○
実施例F	64.9	27.8	C18-Mont 7.3	3.8	>100 (>78)	○
比較例A	70	30	—	—	—	—
比較例B	70	30	—	—	—	—
比較例C	70	30	—	—	—	—
比較例D	70	30	—	—	—	—
比較例E	70	30	—	—	—	—
比較例F	70	30	—	—	—	—

【0097】

【表 6】

(表 6)

	貯蔵弾性率 (GPa)		成形収縮率 (%)	
	20℃	80℃	X方向	Y方向
実施例A	3.10	1.24	0.63	1.20
実施例B	3.02	1.09	0.65	1.22
実施例C	3.25	1.40	0.59	1.12
実施例D	3.30	1.42	0.57	1.10
実施例E	0.012	—	—	—
実施例F	0.027	—	—	—
比較例A	1.95	0.60	1.01	1.47
比較例B	1.97	0.60	1.21	1.42
比較例C	2.02	0.62	1.15	1.35
比較例D	2.03	0.66	1.01	1.36
比較例E	0.0051	—	—	—
比較例F	0.0093	—	—	—

【図面の簡単な説明】

50 【図 1】 図 1 の (a) は有機化層状粘土鉱物を、図 1 の

(b) はポリオレフィン系オリゴマーを、図1の(c)は限定膨潤状態の層状粘土鉱物を、それぞれ示す。

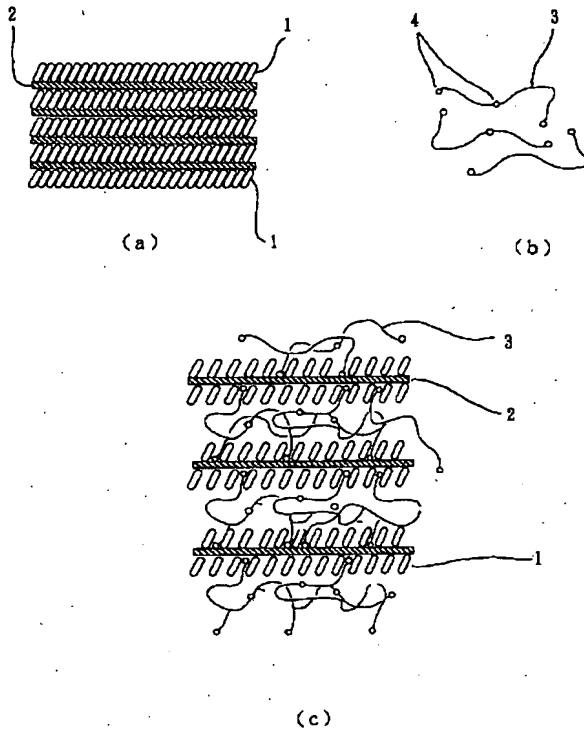
【図2】層状粘土鉱物が無限膨潤された状態の粘土複合材料を示す。

【図3】実施例及び比較例にかかる試験片の形状と寸法を示す。

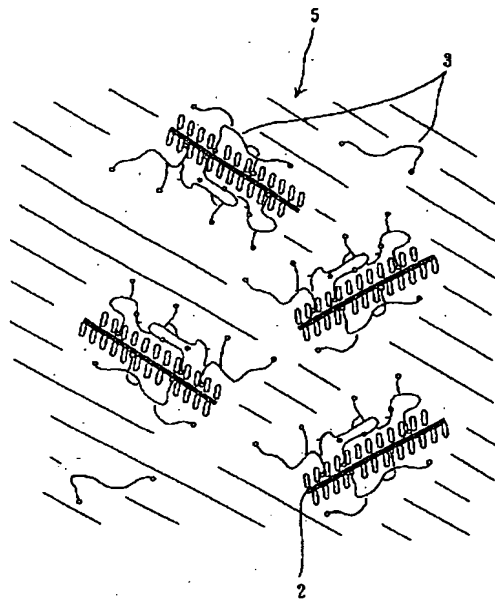
【符号の説明】

- 1... 有機オニウムイオン
- 2... 層状粘土鉱物
- 3... ポリオレフィン系オリゴマー
- 4... 官能基
- 5... マトリクス

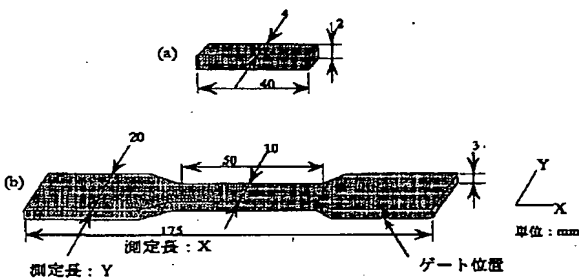
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 加藤 誠
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 白杵 有光
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 岡田 茜

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内